

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
25 novembre 2004 (25.11.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/101436 A3

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C01G 23/053, 23/02

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2004/001038

(22) Date de dépôt international : 29 avril 2004 (29.04.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 03/05619 9 mai 2003 (09.05.2003) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : BROHAN, Luc [FR/FR]; 13, allée des Mûriers, Le Petit Portricq, F-44240 La Chapelle Sur Erdre (FR). SUTRISNO, Hari [ID/ID]; Faculty of Science, University of Yogyakarta (UNY), Karangmalang, 55281 Yogyakarta (ID). PUZENAT, Eric [FR/FR]; 2, allée de l'Erdre, F-44000 Nantes (FR). ROUET, Annabelle [FR/FR]; 111, rue Laplace, F-85000 La Roche Sur Yon (FR). TERRISSE, Hélène [FR/FR]; 40, rue des Maraîchers, F-44300 Nantes (FR).

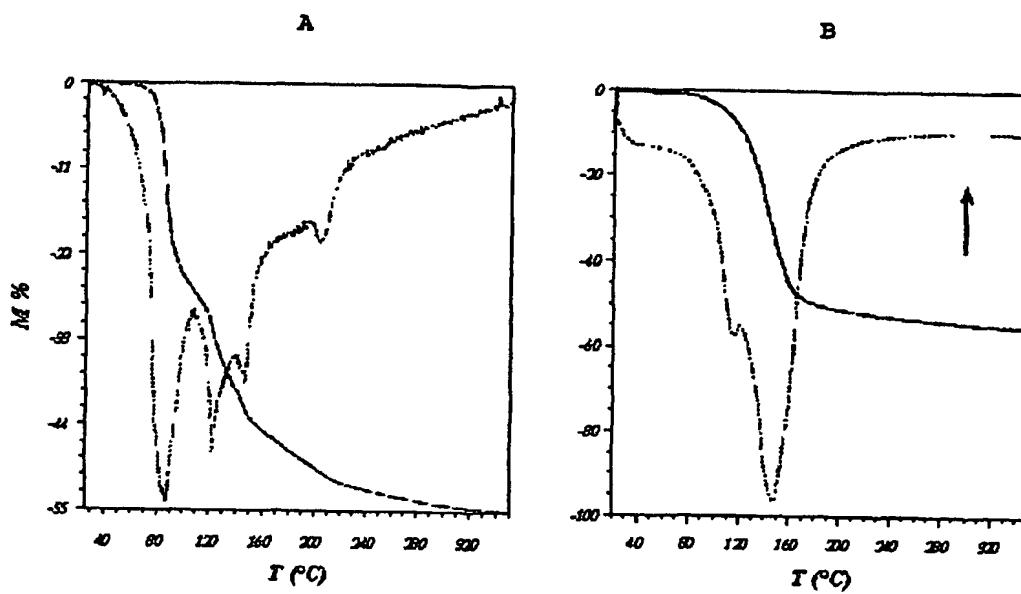
(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: TITANIUM AQUO-OXO CHLORIDE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) Titre : AQUO-OXO CHLORURE DE TITANE, PROCEDE POUR SA PREPARATION



(57) **Abstract:** The invention relates to a titanium aquo-oxo chloride and to a method of preparing same. The inventive compound takes the form of crystals and has the following mass composition: Ti 26.91 %, Cl 21.36 %, H 4.41 %, which corresponds to formula  $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}] \text{Cl}_8 \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . The preparation method consists in hydrolysing  $\text{TiOCl}_2$  either in an atmosphere having a moisture content which is maintained between 50 and 60 %, or by an alkaline carbonate  $\text{A}_2\text{CO}_3$ , in order to obtain a titanium aquo-oxo chloride. The compound can be used as a semi-conductor element for a photovoltaic cell or as a photocatalyst in air- or water-purification treatment processes.

[Suite sur la page suivante]



CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— *avec rapport de recherche internationale*

**(88) Date de publication du rapport de recherche**

**internationale:**

3 février 2005

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) :** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,

**(57) Abrégé :** L'invention concerne un aquo-oxo chlorure de titane, et un procédé pour sa préparation. Le composé est sous forme de cristaux et présente la composition massique suivante : Ti 26,91%, Cl 21,36%, H 4,41%, qui correspond à la formule  $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}] Cl_8 \cdot HCl \cdot 7H_2O$ . Le procédé de préparation consiste à hydrolyser  $TiOCl_2$  soit dans une atmosphère dont le taux d'humidité est maintenu entre 50 et 60%, soit par un carbonate alcalin  $A_2CO_3$ , pour obtenir un aquo-oxo chlorure de titane. Le composé est utile comme élément semi-conducteur d'une cellule photovoltaïque ou comme photocatalyseur dans les traitements de purification de l'air ou de l'eau.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/001038

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C01G23/053 C01G23/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	M.G. REICHMANN, F.J. HOLLANDER, A.T. BELL: "Structure of 'Ti8012(H2O)24!C18.HC1.7H20" ACTA CRYST., vol. C43, 1987, pages 1681-1683, XP002271551 cited in the application the whole document	8-11
A	M.G. REICHMANN, A.T. BELL: "Raman Study of the Preparation of SiO <sub>2</sub> -supported TiO <sub>2</sub> from TiCl <sub>4</sub> and HC1." LANGMUIR, vol. 3, 1987, pages 111-116, XP002271552 the whole document	1-12, 14, 15

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

5 November 2004

Date of mailing of the International search report

12/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/001038

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KIM, SUN-JAE ET AL: "Homogeneous precipitation of TiO <sub>2</sub> ultrafine powders from aqueous TiOC <sub>12</sub> solution" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 82, no. 4, 1999, pages 927-932, XP002271553 the whole document -----	1,8

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/001038

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C01G23/053 C01G23/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C01G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	M.G. REICHMANN, F.J. HOLLANDER, A.T. BELL: "Structure of 'Ti8012(H2O)24!C18.HC1.7H2O" ACTA CRYST., vol. C43, 1987, pages 1681-1683, XP002271551 cité dans la demande le document en entier	8-11
A	M.G. REICHMANN, A.T. BELL: "Raman Study of the Preparation of SiO <sub>2</sub> -supported TiO <sub>2</sub> from TiCl <sub>4</sub> and HC1." LANGMUIR, vol. 3, 1987, pages 111-116, XP002271552 le document en entier	1-12, 14, 15

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 novembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/11/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Siebel, E

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/001038

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>KIM, SUN-JAE ET AL: "Homogeneous precipitation of TiO<sub>2</sub> ultrafine powders from aqueous TiOC<sub>12</sub> solution"          JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 82, no. 4, 1999, pages 927-932,          XP002271553          le document en entier</p> <p>-----</p>	1,8